第28卷 第2期 2016年3月
腐蚀科学与防护技术
CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY
Vol.28 No.2 Mar. 2016

专题介绍

铝合金化学转化技术研究进展

徐龙贵[1] 马 迪[1] 李树白[2] 胡秀英[1] 张国华[1] 殷松森[1] 倪 萍[1] 刘怀亮[1]

1. 江苏理工学院化学与环境工程学院 常州 213001;
2. 常州工程职业技术学院化学工程技术系 常州 213164

摘要:介绍铝合金化学技术在国内外研究进展及现状,阐述铝合金化学转化技术的发展过程,并根据不同化学转化工艺的优缺点讨论转化工艺在市场中的应用。提出各转化工艺现阶段存在的问题及其解决途径,并对铝合金化学转化液的发展提出了展望。

关键词:铝合金 化学转化 铬酸盐 无铬

中图分类号:TG172 **文献标识码**:A **文章编号**:1002-6495(2016)02-0173-06

1 前言

铝合金是工业中应用最广泛的一类有色金属,具有密度低、强度高、塑性好等优点,被广泛应用在航空、航天、汽车、机械制造等行业中。铝合金长时间暴露在空气中表面会形成一层氧化膜,但其厚度较薄容易破损,在空气中易腐蚀。所以在使用铝合金时通过需要对其进行表面处理,提高铝合金表面的耐蚀性能。化学转化是铝合金表面处理的常用方法,具有操作简单、设备简单、成膜速度快等特点被广泛应用于铝合金表面处理。

传统的铝合金化学转化处理法主要为铬酸盐为主的转化法,铝合金通过铬酸盐溶液在表面形成一层致密膜层,并且六价铬转化膜层具有自修复能力,表现出极佳的耐腐性能,与有机涂层有很好的粘接强度,其优异的综合性能使六价铬转化膜技术在铝合金表面处理领域应用了几十年。然而铬酸盐转化溶液中含有六价铬离子,属于一级致癌物,世界各国对其普遍采取了严格的限制及禁用措施。因此,无铬转化技术、发展和应用已然成了必然。美欧、日本等发达国家在20世纪70~80年代已经开始对无Cr转化技术进行开发研究,并已经具有了一些成熟的工艺应用于生产当中。而我国由于对此项技术研究较晚,技术水平不高,还未达到大规模市场应用阶段。我国在2003年宣布限制使用铬酸盐,研究新型无Cr化学转化技术变得尤为紧要,使用绿色环保新型处理工艺代替原有的铬酸盐工艺,减少化学转化行业对环境带来地污染问题。

2 铝合金化学转化体系概述

在铝合金制品表面处理方法中,无铬转化工艺成为化学转化方法的发展趋势。铝合金无铬化学转化体系包括高价金属盐 (高锰酸盐[1-3]、钼酸盐[4,5]、锡酸盐和钨酸盐) 转化,稀土盐 (以铈盐[6-8]为主) 转化,锂盐转化,钛/锆盐转化[9,10],钴盐转化,硅酸盐转化[11-13]和有机—无机复合处理。

2.1 高价金属盐转化体系

高价金属盐转化体系包括高锰酸盐、钼酸盐、钨酸盐,以磷酸盐为主,添加辅助助剂等,以其无毒性特点得到了广泛研究并作为铬酸盐的替代产品。

2.1.1 高锰酸盐转化法 高锰酸钾对铝合金会起到加速溶解的作用,但在改进处理工艺的条件下可以形成良好转化膜,从而起到保护基体的作用。铝合金基体上形成的含Mn转化膜一般有两种或两种以上的金属元素组成,形成复合无极转化膜。其中锰酸盐是成膜的主要成分,同时是化学氧化液中的氧化剂,其含量的多少会对表面膜层形成速度及外观质量有着很大的影响。而溶液中添加不同的助剂也可以起到改善转化膜的作用。柠檬酸可以促进转化膜的生成,并且添加柠檬酸后膜层的耐蚀性能也得到了提高[14]。在转化液中添加Ca^{2+},不但可以提高膜层耐腐蚀性能,同时还可以降低膜层的粗糙度[15,16]。

不仅转化液中各组分对膜层性能有影响,转化膜的成膜时间、成膜温度等工艺参数同样是决定膜层性能的重要因素。成膜时间延长,膜层厚度不断增加,但时间过长膜层表面则会产生裂纹甚至膜层

定稿日期:2015-04-25
基金项目:江苏省科技计划项目 (BY2013025-04),江苏省“青蓝工程”,常州市科技计划项目CE20155009和常州市科技计划项目 (CE20155049) 资助
作者简介:马迪,女,1975年生,博士,讲师
通讯作者:马迪,E-mail:madi@jsut.edu.cn,研究方向为金属表面处理
DOI:10.11903/1002.6495.2015.118

剥落[17]。而成膜温度升高会使转化膜腐蚀电位、膜层电阻、表面耐蚀性、膜层硬度和厚度均出现先升高后降低，在35 ℃附近出现极大值，转化膜表面致密性和均匀性较好[18]。随着对高锰酸钾转化膜的腐蚀性能要求提高，锰转化膜层组分开始向多元化发展，提高转化膜的耐腐蚀性能[1,19]。高锰酸盐转化法不仅可以用于铝、镁合金的表面耐蚀性能的处理，同样可以用于阳极氧化膜的后处理以及表面着色等特殊处理。以$Co(CH_3COO)_2$为主盐，高锰酸钾做氧化剂，可以制备具有较高耐腐蚀性的黑色氧化膜[20]。而使用Na_2ZrF_6作为高锰酸钾转化工艺的促进剂，则得到致密呈现金黄色的转化膜[21]。Yoganandan等[3]用高锰酸盐和高锰酸盐—钒酸盐对阳极氧化膜进行封闭处理，经过封闭处理后的阳极氧化膜的耐腐蚀性能提高了13倍。

通过扫描电镜 (SEM)、能谱分析 (EDX)、X射线衍射 (XRD) 和原子力显微镜 (AFM) 等方法对高锰酸钾转化膜的不同阶段膜层中氧化物元素进行分析，从而确定溶液中各组分在成膜过程中的作用以及表面膜层结构[22]。利用X射线光电子能谱 (XPS)、能量色散X射线光谱 (EDX) 与X射线吸收谱仪 (XAS) 则可以准确地测定出高锰酸钾转化膜膜层中氧化物的组成，可以通过膜层物质的组成来调整工艺，提高膜层耐腐蚀性能[2,23]。

2.1.2 *钼酸盐转化法*　钼酸盐在70年代末就作为可能替代铬酸盐而被广泛的研究，Mo和Cr同属VIB族，且钼酸盐在铝合金表面具有很好的氧化能力，可以在铝合金表面形成钝化膜，目前已被广泛应用于钢铁及有色金属的缓蚀剂和钝化剂[24,25]。Stojadinovic等[26]发现钼酸盐转化膜的形貌与处理时间的长短有关，而显微硬度降低直流氧化等离子体电解氧化铝的时间增加。Hamdy[27]应用溶胶凝胶法将四水合钼酸铵、乙烯乙二醇和酒精制备成钼酸溶胶处理铝合金，发现钼酸盐在铝合金表面形成转化膜在放置30 d后仍然具有较好耐蚀性能。

钼酸盐转化膜中高价氧化物的含量越高，膜层的耐腐蚀性能就越好，而以钼酸盐为主盐的处理工艺中只含有少量的Mo^{4+}氧化物。为了提高膜层的耐腐蚀性能，通过添加铈盐来改变膜层中的组分，膜层中含有大量的Ce^{3+}和Ce^{4+}氧化物，其膜层耐蚀性能得到了明显的提高[4,5]。通过对Ce-Mo基转化工艺进行不断优化，Ce-Mo转化膜已经有了相对成熟的工艺应用于实践当中[28-31]。而在加入镧系金属盐后，转化膜由球形结晶颗粒组成，腐蚀电流密度降低了两个数量级[32]。以钼酸铵、磷酸协同作用，不仅可以得到耐腐蚀性能较好的氧化膜，而且缩短了转化处理工艺的周期[33]。

钼酸盐转化法不仅可以提高铝合金表面的耐腐蚀性能，也可以对铝合金表面进行着色处理。钼酸铈可以用来做防腐纳米颜料，可用来代替铅、铬和镉等污染性色素[34]。

2.1.3 *磷酸盐转化法*　20世纪60年代巴特尔实验室就提出使用磷酸盐涂料用于航空材料的防护，并且与铬酸盐处理技术在金属表面处理占着重要的地位[35]。初始的磷酸盐处理工艺多以磷酸盐和铬酸盐为主盐，畑中孝一等[36]以铬酸盐—磷酸盐处理铝饮料罐盖，来增加罐盖表面的涂膜附着性和耐蚀性，然而溶液中添加HF虽然可以促进铝合金表面快速生成转化膜，但HF的浓度过大，会导致膜层的耐蚀性能降低。董首山[37]研究磷酸盐转化膜时提出，金属在一定条件下与不同可溶性磷酸盐为主体的溶液相接触时，在其表面上形成两种类型不同的转化膜层，从而根据这一发现可以改善磷化膜的性能。

在磷酸转化液中添加一些不同种类的无机盐，制备复合膜可以补足磷化中存在的缺点。钼酸盐可以使磷酸锌转化膜的质量及覆盖率得到明显的提高，并且磷酸转化液中添加钼酸盐后，成膜阶段由偏磷酸氧化钼酸盐形成蜂窝状的Mo-P转化膜，膜结构更加致密[38-40]。添加$Ba(NO_3)_2$可以改善膜层的结构，所制备的钡磷酸盐化学转化膜具有双层结构，使镁合金的耐蚀性能有了较大的提高[41]。Si-P复合膜也是常见的一种复合膜，膜层中的硅涂层可以增加膜层的腐蚀电阻值，提高膜层的耐蚀性能[42]。

对工艺调整可以完善膜层性能，使转化膜中含有大量MgO，阻隔基体与空气接触[43]。在磷酸转化液中引入的植酸作为添加剂，在pH值为3~5.5时得到具有优良耐蚀性能的Al-P转化膜[44]。溶胶-凝胶涂层可以为基体提供保护作用，与磷酸转化法联用能更为有效地提高铝合金耐腐蚀能力，混合溶胶-凝胶膜层耐蚀性能要优于单一膜层[45,46]。

2.2 稀土盐转化体系

稀土金属盐由于对铝合金有缓蚀作用被认为是铬盐的理想替代品，常用的稀土金属离子主要有La^{3+}[32]，Ce^{3+}[6-8]，Y^{3+}[47,48]，Nd^{3+}[49]等，其中以铈盐是一种良好的铝合金阴极成膜缓蚀剂而被广泛研究。

稀土镧转化膜具有很好的耐蚀性能，然而镧盐转化膜并不能完全覆盖铝合金表面，而作为辅助盐则可以提高膜层的耐蚀性能。将γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (γ-APS) 协同镀可以在制备一层γ-APS薄膜后

在膜上沉积稀土镧转化膜，得到硅烷稀土复合膜，膜层中含有的硅氧化物可以覆盖膜层，并且膜层中含有镧氧化膜大幅度的提高了膜层的耐蚀性能[50,51]。而Mo-La复合膜呈球形结构颗粒，同样具有较好的耐腐蚀性能[32]。

铈盐是稀土盐转化体系中研究最为广泛的一种盐，铈盐转化体系中常用的铈盐有CeCl和$CeNO_3$，而溶液中含有的Cl^-会影响转化膜的质量使其表面出现微小的裂纹，而这些微小的裂纹会降低膜层的耐腐蚀性能，改进转化工艺[6,52]、调节各组分浓度[53,54]等方法都可以提高铈盐转化膜的性能。也可以添加H_2O_2对膜层表面进行修饰，H_2O_2可以加快转化膜的成膜进程，从而促进转化膜的形成，且H_2O_2的加入使转化膜更加致密，增加了膜层的耐腐蚀性能[55–58]。转化液中添加十二烷基苯磺酸钠可以改善膜层的密实度，并缩短了成膜时间[59]。铈盐转化体系中不同变量 (搅拌、脱脂、氧化剂添加、pH值、Ce浓度、阴离子类型、浸泡时间和温度)，不同处理方式对铈转化膜性能都具有较大影响[7,60]。

溶液中添加新的组分可以改善铈盐转化膜的性能，调节工艺同样可以达到改善膜层性能的目的。对铝合金进行前处理除去表面氧化膜，可以使铈盐转化膜更加均匀、致密[61–63]。然而对铝合金进行前处理时，前处理使用的碱液或酸液控制不当会造成过腐蚀现象，从而影响转化膜的质量。碱活化是铝合金表面抛光常用的方法，使用弱碱性的$NaCO_3$对铝合金进行活化可降低对铝合金表面的过腐蚀，减少转化膜表面的裂纹，并且使用NaH_2PO_4进行后处理改善膜层的耐蚀性和减少膜层表面裂纹的数量[64]。煮沸制备得到的转化膜中的铈主要以Ce_2O_3的形式存在，具有较好的耐腐蚀性[65]。使用纳米CeO_2粒子制备的防护凝胶涂料，可以方便地处理铝合金，使其表面形成一层氧化膜，完成后只需将表面的涂层洗净即可，简化了处理过程[66]。

2.3 硅酸盐转化体系

硅酸盐是一种良好的缓蚀剂，在一定条件下可以在铝合金表面形成非聚态的硅酸盐保护膜，且硅酸盐不会对环境造成污染。使用硅酸盐处理铝合金得到了含有大量SiO_2的氧化硅-氧化铝膜层，膜层中SiO_2含量越高，该区域的耐腐蚀性能越好，可以作为一种代替铬酸盐对环境无害且耐腐蚀性能的转化工艺[11,67]。

硅酸盐处理作为一种无污染的化学转化方法，在一定程度上得到了应用，选择不同成分使得制备的转化膜在性能方面有着一定的差异。选用EDTA-2Na为添加剂虽然形成了一种杂质相对较少的膜层但耐腐蚀性能较差，远达不到工业标准要求[68]。选用微米和纳米粒度的SiO_2制备硅酸盐钝化膜，纳米级SiO_2含有Si-OH键较多，生成的膜为多孔结构的膜层[69]。使用纳米SiO_2改性硅酸钾转化涂层的沉积，当固化温度在150 ℃时，增加固化时间可以使膜层的耐腐蚀性能达到最高[12]。

硅酸盐利用转化同样可以用于阳极氧化铝膜的表面处理，Kazemi等[13]利用硅酸钾对阳极氧化铝膜表面进行后处理，阳极氧化铝膜表面形成一层硅酸铝膜，并且膜层的耐蚀性能随硅酸盐溶度增加而增加。

2.4 钛/锆盐转化体系

20世纪70年代德国Henkel公司开发以氟锆酸、硝酸和硼酸为基础的配方可以提供铝罐涂料的附着性，但是还不能满足建筑业等其他市场对于耐蚀性和附着力的需要。20世纪80年代，美国Amchem Products Inc、德国Henkel和日本Parkerizing等公司开发了磷酸锆膜和磷酸钛膜，性能有所提高。20世纪90年代，由于环境保护的需要，钛、锆盐钝化技术得到了较快发展并实现了工业应用。据国外相关报道，在20世纪90年代中期欧洲铝罐工业已经100 %实现了无铬转化处理。尽管无铬转化技术在过去l0年中研发出许多工艺，但是大生产应用成功者不多，目前基本上是含钛和锆的化合物的无铬处理。实践证明，无铬处理膜的性能更取决于整个化学预处理过程，而不仅仅是化学转化步骤，这种依赖关系要比铬化、磷铬化严重得多。在室温下直接制备的铝合金Zr-Ti膜，其膜层的耐蚀性能不如铬酸转化膜[10]。而在锆酸-钛酸转化液中添加鞣酸后，转化膜拥有了双层结构，明显地改善了膜层的耐腐蚀性能，且具有金黄色泽[9]。而加入氨基三甲叉膦酸后可以更好地减缓铝合金阴极反应，从而有效地抑制铝合金腐蚀反应的发生，增强了铝合金钛锆膜的耐腐蚀性能[70,71]。

溶液中存在的金属离子对转化膜的性能具有不可忽视的作用，溶液中铝离子和锆离子的溶度比决定了转化膜的厚度、成膜速率等，铜离子则起到保护基体的作用，而当溶液中存在钒离子时，制备的钒锆复合膜具有自我修复能力，打破了铬酸盐转化膜在自修复的优势[72,73]。使用溶胶—凝胶法可以制备绿色环保的硅酮涂层，涂层中含有钛纳米颗粒可以有效的保护基体，并且膜层中的有机成分可以起到良好的防渗透作用[74]。

随着钛/锆盐转化体系的不断发展，钛锆膜已经不仅仅是为了满足对铝合金表面的防护作用，同样

用来制备对铝合金表面涂层颜色及光洁度具有一定要求的膜层。在钛/锆转化工艺中添加锰盐和有机酸以提高着色膜层的耐腐蚀性能，其蜂窝状的膜层结构更具致密性[75,76]。

2.5 钴盐转化体系

钴盐化学转化体系起始于20世纪90年代初，波音公司为了解决铬酸盐带来的污染问题，发明的以硝酸钴为主盐的无铬化学转化技术。该技术起初使用氨水作为三价钴价态稳定剂，不但带来污染，并且溶液的使用寿命很短，只是在航空航天等小范围使用。然而随着铬酸盐的全面禁止，无铬化学转化技术不断发展，钴盐化学转化技术以其优良的性能被人们所重视，开始对钴盐化学转化体系进行不断地研究。通过对早期工艺中的氧化剂、三价钴价态稳定剂的不断对比研究，现在的钴盐化学转化膜的使用寿命已经超过了6个月，并且中性盐雾实验达到1000 h以上，适用于大批量的工业生产。

21世纪初，瑞典Candor公司推出一种钴盐化学转化药剂E-CLPS 4600，主要由Co元素、Ti元素和氟化物组成。E-CLPS 4600不需要进行封闭或二次处理就可以获得耐腐蚀性能优良的转化膜，我国于2004年引进该钴盐转化药剂，使钴盐转化成为无铬化学转化主要技术之一。另一种在国内得到应用的钴盐化学转化药剂是德国汉高公司的Aldoine 5200，其主要成分为硝酸钴、醋酸镁、三乙醇胺、双氧水等。Aldoine 5200是一种专门用于处理铝及铝合金的无铬产品，处理后铝及铝合金制件表面得到一层具有良好耐蚀性能的无色转化膜，又为铝合金提供了一种成熟的无铬转化技术。而国内的钴盐化学转化技术仍处于空白阶段，本课题组根据欧美的钴盐转化技术进行研究开发，申请了一系列钴盐转化工艺的专利，可以填补国内钴盐转化市场空白。

3 展望

(1) 铝合金无铬化学转化膜层的性能与铬酸盐化学转化膜相比任有一定差距，并且各转化工艺都存在着一定的缺点：高锰酸盐转化膜层耐腐蚀性能较差；Ce-Mo处理温度较高；磷酸盐转化液对水体污染较大；硅酸盐转化工艺成膜时间长，耐蚀性差；而钴盐化学转化成本较高，转化液的存放时间短等问题，需要进一步研究处理液配方，调整转化工艺提高转化膜层的耐腐蚀性能是各种化学转化技术有待解决的问题。

(2) 各种转化工艺的成膜机理以及耐蚀机理的研究报道较少，且比较笼统。

(3) 无铬化学转化液价格过高制约了无铬化学技术的发展，降低化学转化液成本同样是铝合金化学转化技术亟待解决的主要问题。

(4) 为了实现对铬酸盐化学转化技术的完美替代，提高无铬化学转化处理技术在市场中的竞争力，提高化学转化膜的性能、降低化学转化液的成本等技术的突破变得尤为重要。并且随着国家对环境问题的重视，开发研究性能优良的铝合金化学转化技术的同时，提高转化液的环保性能同样是化学转化技术的突破点。对于稀土盐、钴盐、钛锆盐等价值含量较高的转化技术，其废液中存在大量的金属离子，通过对其废液的处理使其可以进行循环使用将会降低化学转化的成本，从而提高铝合金化学转化技术在市场中的竞争力，并推动表面处理技术绿色环保可持续发展。

参考文献

[1] Zhang H, Yao G, Wang S, et al. A chrome-free conversion coating for magnesium-lithium alloy by a phosphate-permanganate solution [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(9): 1825

[2] Kulinich S A, Akhtar A S, Wong P C, et al. Growth of permanganate conversion coating on 2024-Al alloy [J]. Thin Solid Films, 2007, 515(23): 8386

[3] Yoganandan G, Balaraju J N. Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 252: 35

[4] Hughes A E, Gorman J D, Paterson P J K. The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part I [J]. Corros. Sci., 1996, 38(11): 1957

[5] Gorman J D, Johnson S T, Johnston P N, et al. The characterisation of Ce-Mo-based conversion coatings on Al-alloys: Part II [J]. Corros. Sci., 1996, 38(11): 1977

[6] Wang C Y, Zhang Q, Zhou J, et al. Study on anticorrosive cerium conversion coating of Cf/6061Al composite surface [J]. J. Rare Earths, 2006, 24(S1): 64

[7] O'Keefe M J, Geng S, Joshi S. Cerium-based conversion coatings as alternatives to hex chrome: Rare-earth compounds provide resistance against corrosion for aluminum alloys in military applications [J]. Met. Finish., 2007, 105(5): 25

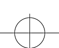
[8] Heller D K, Fahrenholtz W G, O'Keefe M J. The effect of post-treatment time and temperature on cerium-based conversion coatings on Al 2024-T3 [J]. Corros. Sci., 2010, 52(2): 360

[9] Yi A, Li W, Du J, et al. Preparation and properties of chrome-free colored Ti/Zr based conversion coating on aluminum alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2012, 258(16): 5960

[10] Wang S H, Liu C S, Shan F J. Corrosion behavior of a zirconium-titanium based phosphonic acid conversion coating on AA6061 aluminium alloy [J]. Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.), 2008, 21(4): 269

[11] Hamdy A S, Butt D P. Environmentally compliant silica conversion coatings prepared by sol-gel method for aluminum alloys [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(1/2): 401

[12] Bahri H, Danaee I, Rashed G R. The effect of curing time and cur-



ing temperature on the corrosion behavior of nanosilica modified potassium silicate coatings on AA2024 [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 254: 305

[13] Kazemi M, Danaee I, Zaarei D. The effect of pre-anodizing on corrosion behavior of silicate conversion coating on AA2024 [J]. Mater. Chem. Phys., 2014, 148(1/2): 223

[14] 贾春萍. 镁合金环保型无铬化学转化工艺及膜层性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2008

[15] 刘锋. 镁合金锰系磷酸盐转化膜改进研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2008

[16] 刘锋, 单大勇, 韩恩厚等. 钙对镁合金表面锰系转化膜的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(10): 1825

[17] 杜军, 盘艳红, 李文芳等. 成膜时间对镁合金表面Ce-Mn转化膜组织及耐蚀性的影响 [J]. 功能材料, 2012, 43(17): 2273

[18] 桑延霞, 唐鹏, 张军军. 成膜温度对转化膜性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34(11): 188

[19] 张军军, 李文芳, 杜军. 铝合金无铬化Ce-Mn转化膜的研究 [A]. Lw2010第四届铝型材技术 (国际) 论坛论文集 [C]. 广州, 2010: 681

[20] Zhao M, Wu S, An P, et al. Growth of multi-elements complex coating on AZ91D magnesium alloy through conversion treatment [J]. J. Alloys Compd., 2007, 427(1/2): 310

[21] Danilidis I, Davenport A J, Sykes J M. Characterisation by X-ray absorption near-edge spectroscopy of $KMnO_4$-based no-rinse conversion coatings on Al and Al alloys [J]. Corros. Sci., 2007, 49(4): 1981

[22] 王爱荣, 陶建中, 马春全. 铝合金表面黑色化学转化工艺及膜层耐蚀性能 [J]. 材料保护, 2009, 42(11): 36

[23] 吴友恒, 黎学明, 杨文静等. LY12铝合金的锰酸盐导电化学转化膜制备与表征 [J]. 表面技术, 2011, 40(1): 81

[24] Moutarlier V, Gigandet M P, Pagetti J, et al. Molybdate/sulfuric acid anodising of 2024-aluminium alloy: Influence of inhibitor concentration on film growth and on corrosion resistance [J]. Surf. Coat. Technol., 2003, 173(1): 87

[25] Lin B, Lu J, Kong G. Effect of molybdate post-sealing on the corrosion resistance of zinc phosphate coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Corros. Sci., 2008, 50(4): 962

[26] Stojadinovic S, Vasilic R, Belca I, et al. Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate [J]. Corros. Sci., 2010, 52(10): 3258

[27] Hamdy A S. A clean low cost anti-corrosion molybdate based nano- particles coating for aluminum alloys [J]. Prog. Org. Coat., 2006, 56(2/3): 146

[28] 李久青, 张巍, 王晓宁. LC4铝合金Ce转化膜Ce-Mo共存转化膜 [A]. 腐蚀科学与防腐蚀工程技术新进展 [C]. 北京, 1999: 367

[29] 李国强, 李久青, 李荻等. 新型铝合金Ce-Mo基转化膜 [J]. 材料工程, 2001, (4): 6

[30] Yasakau K A, Tedim J, Zheludkevich M L, et al. Cerium molybdate nanowires for active corrosion protection of aluminium alloys [J]. Corros. Sci., 2012, 58: 41

[31] Mu S, Du J, Jiang H, et al. Composition analysis and corrosion performance of a Mo-Ce conversion coating on AZ91 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2014, 254: 364

[32] Yang L, Li J, Lin C, et al. Study of molybdenum/lanthanum-based composite conversion coatings on AZ31 magnesium alloy [J]. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(7): 2838

[33] Liang C S, Lv Z F, Zhu Y L, et al. Protection of aluminium foil AA8021 by molybdate- based conversion coating[J]. Appl. Surf. Sci., 2014, 288: 497

[34] Patel M A, Bhanvase B A, Sonawane S H. Production of cerium zinc molybdate nano pigment by innovative ultrasound assisted approach [J]. Ultr. Sonochem., 2013, 20(3): 906

[35] Wear ed. Memorandum on “evaluation of fluoride-phosphate coatings for forming titanium sheet for North American Aviation, Inc., Columbus, Ohio”: Titanium Metallurgical Laboratory, Battelle Memorial Institute [J]. Wear, 1958, 2(2): 150

[36] 畑中孝一. 铝饮料罐材表面预处理转化膜 [J]. 神户制钢技报, 1990, 40(3): 109

[37] 董首山. 化学转化膜—第二讲 磷酸盐转化膜 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 1989, 1(2): 45

[38] Lin B I, Lu J T, Kong G, et al. Growth and corrosion resistance of molybdate modified zinc phosphate conversion coatings on hot-dip galvanized steel [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2007, 17(4): 755

[39] Yong Z, Zhu J, Qiu C, et al. Molybdate/phosphate composite conversion coating on magnesium alloy surface for corrosion protection [J]. Appl. Surf. Sci., 2008, 255(5): 1672

[40] Niu L Y, Lin J X, Li Y, et al. Improvement of anticorrosion and adhesion to magnesium alloy by phosphate coating formed at room temperature [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2010, 20(7): 1356

[41] Chen Y, Luan B L, Song G L, et al. An investigation of new barium phosphate chemical conversion coating on AZ31 magnesium alloy [J]. Surf. Coat. Technol., 2012, 210: 156

[42] Hamdy A S, Alfosail F, Gasem Z. Deposition, characterization and electrochemical properties of silica-phosphate composite coatings formed over A6092/SiC/17.5p aluminum metal matrix composite [J]. Electrochim. Acta, 2013, 109: 168

[43] Lu X, Zuo Y, Zhao X, et al. The influence of aluminum tri-polyphosphate on the protective behavior of Mg-rich epoxy coating on AZ91D magnesium alloy [J]. Electrochim. Acta, 2013, 93: 53

[44] Shi H, Han E-H, Liu F, et al. Protection of 2024-T3 aluminium alloy by corrosion resistant phytic acid conversion coating [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 280: 325

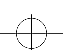
[45] Zarras P, Stenger-Smith J D. Chapter 3-Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys [M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015

[46] Murillo-Gutiérrez N V, Ansart F, Bonino J P, et al. Protection against corrosion of magnesium alloys with both conversion layer and sol-gel coating [J]. Surf. Coat. Technol., 2013, 232: 606

[47] 易建龙, 张新明, 古锐等. 镁稀土合金表面氧化铈-氧化钇稳定氧化锆涂层的耐高温及抗腐蚀性能 [J]. 材料保护, 2010, 43(8): 14

[48] 李玲莉, 杨雨云, 赵刚等. 镁合金表面钇盐化学转化膜的制备与表征 [J]. 哈尔滨工程大学学报, 2012, 33(12): 1553

[49] 史敬伟, 邵忠财, 田彦文等. 稀土元素对镁合金微弧氧化的影响 [J]. 材料保护, 2007, 40(5): 7



[50] 彭天兰, 满瑞林. 镧和铈钝化镀锌钢板的研究 [J]. 中国稀土学报, 2008, 26(5): 598

[51] 彭天兰, 满瑞林, 徐斌等. 硅烷γ-APS协同稀土镧钝化镀锌钢板的研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(5): 350

[52] Johnson B Y, Edington J, Williams A, et al. Microstructural characteristics of cerium oxide conversion coatings obtained by various aqueous deposition methods [J]. Mater. Charact., 2005, 54(1): 41

[53] Hu J, Zhao X H, Tang S W, et al. Corrosion protection of aluminum borate whisker reinforced AA6061 composite by cerium oxide-based conversion coating [J]. Surf. Coat. Technol., 2006, 201(6): 3814

[54] Scholes F H, Soste C, Hughes A E, et al. The role of hydrogen peroxide in the deposition of cerium-based conversion coatings [J]. Appl. Surf. Sci., 2006, 253(4): 1770

[55] Pinc W, Maddela S, O'Keefe M, et al. Formation of subsurface crevices in aluminum alloy 2024-T3 during deposition of cerium-based conversion coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2010, 204(24): 4095

[56] Kiyota S, Valdez B, Stoytcheva M, et al. Anticorrosion behavior of conversion coatings obtained from unbuffered cerium salts solutions on AA6061-T6 [J]. J. Rare Earths, 2011, 29(10): 961

[57] Valdez B, Kiyota S, Stoytcheva M, et al. Cerium-based conversion coatings to improve the corrosion resistance of aluminium alloy 6061-T6 [J]. Corros. Sci., 2014, 87: 141

[58] 顾宝珊, 刘建华. 铝合金在铈盐溶液中成膜过程的电化学阻抗谱研究 [J]. 中国稀土学报, 2007, 25(2): 210

[59] Chen D C, Wu J F, Liang Y Q, et al. Preparation of cerium oxide based environment-friendly chemical conversion coating on magnesium alloy with additives [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2011, 21(8): 1905

[60] Pardo A, Merino M C, Arrabal R, et al. Ce conversion and electrolysis surface treatments applied to A3xx.x alloys and A3xx.x/SiCp composites [J]. Appl. Surf. Sci., 2007, 253(6): 3334

[61] de Frutos A, Arenas M A, Liu Y, et al. Influence of pre-treatments in cerium conversion treatment of AA2024-T3 and 7075-T6 alloys [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(16): 3797

[62] Hu J, Tang S, Zhang Z. Microstructure and formation mechanism of cerium conversion coating on alumina borate whisker-reinforced AA6061 composite [J]. Corros. Sci., 2008, 50(11): 3185

[63] Rangel C M, Paiva T I, da Luz P P. Conversion coating growth on 2024-T3 Al alloy. The effect of pre-treatments [J]. Surf. Coat. Technol., 2008, 202(14): 3396

[64] Joshi S, Fahrenholtz W G, O'Keefe M J. Alkaline activation of Al 7075-T6 for deposition of cerium-based conversion coatings [J]. Surf. Coat. Technol., 2011, 205(17/18): 4312

[65] Dabalà M, Armelao L, Buchberger A, et al. Cerium-based conversion layers on aluminum alloys [J]. Appl. Surf. Sci., 2001, 172(3/4): 312

[66] Hamdy A S. Advanced nano-particles anti-corrosion ceria based sol gel coatings for aluminum alloys [J]. Mater. Lett., 2006, 60(21/22): 2633

[67] Hamdy A S, Alfosail F, Gasem Z. Effect of changing the silica coating pH on the corrosion characteristics of A6092/SiC/17.5 Paluminum metal matrix composite in chloride media [J]. Electrochim. Acta, 2013, 107: 518

[68] 李晓杰, 郭瑞光. 铝合金表面硅酸盐转化膜研究 [J]. 表面技术, 2010, 39(2): 64

[69] 孔纲, 张双红, 孙子文等. 二氧化硅粉体粒度对硅酸盐转化膜制备的影响 [J]. 材料研究学报, 2014, 28(6): 462

[70] 王双红, 刘常升, 单凤君等. AA6061铝合金表面钛锆膜的结构及性能研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2008, 20(6): 420

[71] 王双红. 铝合金表面钛锆—有机膦酸盐复合膜的制备与性能 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009

[72] George F O, Skeldon P, Thompson G E. Formation of zirconium-based conversion coatings on aluminium and Al-Cu alloys [J]. Corros. Sci., 2012, 65: 231

[73] Zhong X, Wu X, Jia Y, et al. Self-repairing vanadium-zirconium composite conversion coating for aluminum alloys [J]. Appl. Surf. Sci., 2013, 280: 489

[74] Tiwari A, Hihara L H. Chapter 10-Sol-Gel Route for the Development of Smart Green Conversion Coatings for Corrosion Protection of Metal Alloys [M]. Boston: Butterworth-Heinemann, 2015

[75] 刘宁华, 李文芳, 杜军. 6063铝合金着色钛锆转化膜结构和耐蚀性能的研究 [J]. 表面技术, 2010, 39(5): 45

[76] 刘宁华, 李文芳, 杜军. 室温下6063铝合金着色钛锆转化膜的制备及性能 [J]. 功能材料, 2010, 41(z3): 572

